

液相中プロトン照射による金属微粒子生成

Metallic particle formation by proton irradiation in liquid

理研¹, 原研² ○小林 知洋¹, 池田 時浩¹, 荻原 清¹, 山崎 泰規¹, 箱田照幸², 八巻徹也²RIKEN¹, JAEA² ○Tomohiro Kobayashi¹, Tokihiro Ikeda¹, Kiyoshi Ogiwara¹, Yasunori Yamazaki¹,
Teruyuki Hakoda², Tetsuya Yamaki²

E-mail: t-koba@riken.jp

1.緒言

先細のガラスキャピラリーにイオンビームを通過させることにより、マイクロビーム化することが可能である。このとき、ガラスキャピラリーはスリットとしてだけでなく、集束装置として機能し、集束効率はイオンのエネルギー、質量、価数及びキャピラリー形状に依存する。当グループではキャピラリー先端に薄い隔壁を形成する技術を開発し、気相中及び液相中でのイオン照射を可能とした。本手法では顕微鏡を用いて照射領域を拡大した際にイオンの射出口と照射対象が同一視野内にあり非常に便利である。当グループでは本システムを生細胞や細菌に対する放射線照射効果の検証ツールとする一方、材料の表面改質への応用を検討してきた。これまでにアルカリ溶液中での PET の常温エッチング、固液界面における重合コーティングなど、これまでのイオン照射にない応用対象を示した。本稿では液相中イオン照射で金属イオンの還元による微粒子の生成と材料表面への担持を試みた結果を報告する。

2.実験

外径 3mm, 内径 1.8mm のボロシリケートガラス管の中心付近をヒーターで熱し、上下に引張ることによりテーパ付きガラスキャピラリーを作製した。出口径が約 200 μm となる部分で切断した後、厚さ 7 μm のポリイミドフィルムを用いて蓋を形成した。作製したキャピラリーに 3MeV の H^+ ビームを通し、試料上で 1~5nA 程度の電流値を得た。試料は電極材として用いられる炭素（グラッシーカーボン板、カーボンペーパー）を使用し、これを 1mmol/L 塩化白金(IV)および還元剤としてエタノールを 10vol%加えた水溶液に浸漬して照射を行った。キャピラリー先端－試料間の距離は 100 μm とした。3MeV, H^+ の水中における飛程は約 150 μm と計算され、蓋によるエネルギー損失を考慮しても射出されたイオンはほぼ全量が試料に到達する。

3.結果

試料板を設置せずに溶液中にイオンを射出して観察した結果、隔壁付近において微粒子の生成・浮遊が見られた (Fig.1)。このことより微粒子は固液界面ではなく、液相中で直接生成することが判明した。2nA のイオン電流で 10 分間照射したグラッシーカーボン板の表面を Fig.2 に示す。数 nm 以下の直径を持つ微粒子が付着している様子が見られた。一方、ビーム照射領域から 100~300 μm 離れたビームの当たらない領域では、Fig.3 に示すように直径数百 nm まで成長した粒子が観察された。EDX 測定により、いずれの領域においても Cl の混入はごく僅かで、これらは Pt 粒子であることを確認した。照射領域で粒径が小さく、周辺域で大きい理由としては、イオンが通過した液相中では未還元の前駆体イオン濃度が低下し、基板付着後の粒子成長が起りにくいのに対し、周辺域では前駆体イオンが継続的に供給されるためと考えられる。また、イオン通過領域外においても金属イオンの還元が進行することが明らかになった。

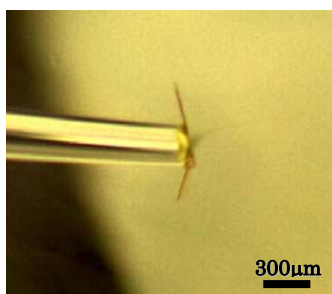


Fig.1 Pt particles formed at the tip of the glass capillary in solution.

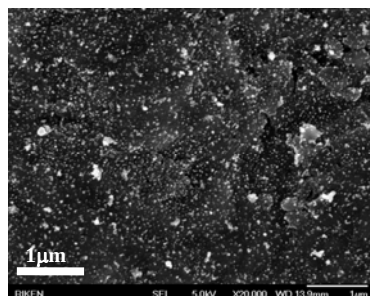


Fig.2 Pt nanoparticles deposited on glassy carbon surface by proton irradiation (irradiated area)

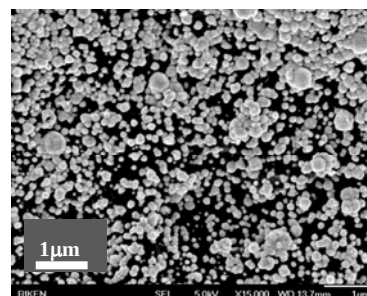


Fig.3 Pt nanoparticles deposited on glassy carbon surface by proton irradiation (surrounding area)